Über einige

neue Derivate des Triphenylphosphins.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Edwin Köhler

aus Reval (Russland).

ACAD.
LUGD.BAT.
RUBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Dem Andenken

meiner lieben Eltern

gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0037

Einleitung.

Eine Methode zur Darstellung des Triphenylphosphins

$$P(C_6H_5)_3$$

wurde im Jahre 1882 von A. Michaelis [1] und L. Gleichmann gefunden, während tertiäre Verbindungen der dem Stickstoff verwandten Elemente mit Radikalen der Fettreihe schon lange vordem bekannt und untersucht worden waren. Die erste hierher gehörige Verbindung war das Triphenylamin

$$N(C_6H_5)_3$$ [2],

das Merz und Weith im Jahre 1873 durch Erhitzen von Kaliumanilin im Brombenzol darstellten.

$$C_6H_5NK_2 + 2\,C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2\,KBr.$$

1879 wurde dann von A. Michaelis und W. La Coste [3] das Triphenylarsin $As(C_6H_5)_3$ durch Erhitzen von Monophenylarsenchlorür und Quecksilberdiphenyl oder durch Erhitzen des Phenylarsenoxyds für sich, und schliess-

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 229, 296 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 802.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 6, 1514.

[3] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 10, 624. Annalen d. Chemie u. Pharmacie 201, 237.

lich, wie ich schon oben anführte, im Jahre 1882 das Triphenylphosphin

$$P(C_6H_5)_3$$

von A. Michaelis und L. Gleichmann erhalten. Diese stellten das genannte Phosphin durch Einwirkung von Natrium auf ein mit wasserfreiem Äther verdünntes Gemisch von Phenylchlorphosphin und Brombenzol dar. Später fanden A. Michaelis und A. Reese [1], dass das Phenylchlorphosphin auch durch Phosphortrichlorid ersetzt werden könne, so dass also das Triphenylphosphin durch einfache Wechselwirkung von Natrium, Chlor- (oder Brom-) benzol und Phosphortrichlorid, letztere in Äther gelöst, leicht erhalten werden konnte. Eine ähnliche Reaktion erfolgt auch bei Anwendung von Arsen oder Antimontrichlorid, so dass ein allgemeines Verfahren zur Darstellung der tertiären aromatischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffreiche vorlag. Nach dieser Methode wurden Triphenylphosphin, Triphenylarsin, Triphenylstibin [2] sowie auch die drei isomeren Tritolylstibine [3] erhalten.

Hinsichtlich der Darstellung des Triphenylphosphins verfuhren A. Michaelis und H. v. Soden in folgender Weise: Es wurden die berechneten Mengen Phosphorchlorür und Chlorbenzol in dem vierfachen Volum wasserfreien Äther aufgelöst, zuerst mit 50 g Natrium in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 24 Stunden lang erwärmt, dann noch 100 g Natrium hinzugefügt und nochmals 24 Stunden erhitzt. Es ist dann die Reaktion beendet, indem das Natrium zu einem schön blauen Pulver zerfallen und der das Triphenylphosphin enthaltende Äther intensiv gelb gefärbt ist. Nun wurde die ätherische Flüssigkeit vom Rückstand abgegossen und der Rückstand wiederholt mit wasserfreiem Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt dann ein dunkel-

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 15, 1610.
[2] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 15, 2876.
[3] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 17, 924.

gelbes, nach Phosphinen riechendes Öl, das aber sehr bald krystallinisch erstarrt. Beim Verreiben dieser Krystallmasse mit kaltem Alkohol bleibt die grösste Menge des Triphenylphosphins als weissgelb gefärbtes Pulver zurück, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem heissen Gemisch von Alkohol und Äther gereinigt wird. Analysenrein zeigt das Triphenylphosphin einen Schmelzpunkt von 79 ° C. Ich füge hinzu, dass bei der Synthese des Triphenylphosphins das Chlorbenzol dem Brombenzol vorzuziehen ist, wie das auch A. Michaelis und H. v. Soden angeben. Ganz abgesehen von dem Kostenpunkt, verläuft die Synthese mit Chlorbenzol glatter, als mit Brombenzol, so dass unter Anwendung desselben eine bessere Ausbeute erzielt wird. Das Triphenylphosphin ist im Gegensatz zum Triphenylamin ein sehr reaktionsfähiger Körper. Es hat zu den Elementen der Sauerstoffgruppe eine grosse Affinität, doch erhielt man nur die Verbindungen mit Schwefel und Selen direkt aus den Komponenten, während das Oxyd [1] nur auf indirektem Wege erhalten werden konnte. Zur Darstellung des Triphenylphosphinsulfides [2] ist es nur nötig, die der Formel entsprechenden Mengen von Triphenylphosphin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff zu lösen und diese Lösung auf dem Wasserbade zu verdampfen.

Das Sulfid hinterbleibt als krystallinische Masse, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Es bildet lange, farblose Nadeln von lebhaftem Seideglanz, die bei 175,5 ° C. schmelzen und in Chloroform, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, dagegen in Äther und Wasser unlöslich sind. Etwas umständlich war die Darstellung des Triphenylphosphinselenides $P(C_6H_5)_3Se$ [3]. Es wurde dabei in folgender Weise verfahren: Ein Teil gepulvertes Selen wurde

[1] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 305.
[2] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 307.
[3] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 308.

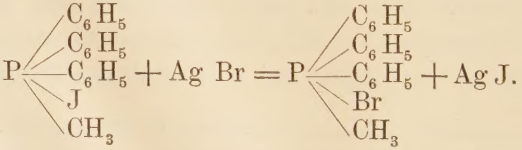
mit drei Teilen Triphenylphosphin zusammengebracht und erwärmt, das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die gebildete Flüssigkeit gelbgrüne Färbung angenommen hatte. Das Reaktionsprodukt wurde dann der Kälte ausgesetzt, wo bald Erstarrung der Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse eintrat. Diese Krystalle wurden wiederholt mit Äther ausgewaschen und in Schwefelkohlenstoff gelöst. Beim Verdunsten dieses schied sich das Selenid aus und wurde durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol in langen, weissen Nadeln von lebhaftem Seideglanz erhalten. Es löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Eisessig, weniger in kochendem Äther und Alkohol, fast garnicht oder nur wenig in Petroleumäther.

Es würde über den Rahmen einer Einleitung hinausgehen, wollte ich alle von A. Michaelis und seinen Schülern untersuchten Derivate des Triphenylphosphins hier anführen und besprechen, es sei mir jedoch gestattet, in kurzen Umrissen noch diejenigen hierher gehörigen Verbindungen zu charakterisieren, die ein besonderes Interesse für die vorliegende Arbeit haben.

Das Triphenylphosphin vereinigt sich mit Jodalkylen zu gut krystallisierenden Verbindungen, die durch Erhitzen beider Komponenten auf dem Wasserbade erhalten werden. So wurde von A. Michaelis und H. v. Soden[1] das Triphenylmethylphosphoniumjodid

$$P(C_6H_5)_3CH_3J,$$

eine bei 182°—183° C. schmelzende Verbindung, dargestellt. Aus dem Triphenylmethylphosphoniumjodid gewann ich durch Umsetzung mit Bromsilber das entsprechende Phosphoniumbromid.



[1] Annalen d. Chem. u. Pharmacie B. 229. pg, 310.

In gleicher Weise war schon von A. Michaelis und H. v. Soden[1] das Triphenylmethylphosphoniumchlorid durch Kochen der wässerigen Lösung des $P(C_6H_5)_3 CH_3J$ mit AgCl erhalten. Es schmilzt zwischen 212° und 213° C. Dasselbe gab mit wässerigem sauren chromsauren Kali und mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung das Triphenylmethylphosphoniumdichromat, beziehungsweise Triphenylmethylphosphoniumpikrat. Ersterer Körper zeigt gelbrote Färbung und zersetzt sich beim Schmelzen; letzterer ist goldgelb gefärbt und krystallisiert in feinen Nädelchen. Ebenso, wie mit Jodmethyl, lässt sich Triphenylphosphin mit vielen anderen Alkyljodiden vereinigen. So erhielten A. Michaelis und H. v. Soden das Triphenyläthylphosphoniumjodid[2]

$$P(C_6H_5)_3 CH_3 CH_2J,$$

eine Verbindung, die bei 164°—165° C. schmilzt; das Triphenylpropylphosphoniumjodid[3]

$$P(C_6H_5)_3 (CH_2 CH_2 CH_3) J,$$

das bei 201,5° C. schmilzt; das Triphenylisoamylphosphoniumjodid[4]

$$(C_6H_5)_3 P(C_6H_4) J,$$

das bei 171° C. schmilzt, und das Triphenylisopropylphosphoniumjodid

$$P(C_6H_5)_3 CH(CH_3)_2 J + 2H_2O,$$

das bei 191° C schmilzt.

Bekanntlich zersetzen sich die quaternären Phosphoniumhydroxyde beim Erhitzen in Phosphinoxyd und Kohlenwasserstoff, also das Tetraäthylphosphoniumhydroxyd in Triäthylphosphinoxyd und Äthan:

$$(C_2H_5)_4 POH = (C_2H_5)_3 PO + C_2H_6$$

In ähnlicher Weise verhält sich das Triphenylmethylphosphoniumhydroxyd. Denn bei dem Versuche der

---

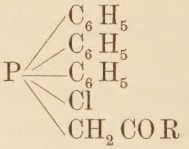
[1] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 310.
[2] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 311.
[3] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 311.
[4] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 315.

Darstellung des $P(C_6H_5)_3CH_3OH$ durch Einwirkung von frisch gefälltem Ag_2O auf $P(C_6H_5)_3CH_3J$ stellten A. Michaelis und H. v. Soden [1] fest, dass statt der Base ein Diphenylalkylphosphinoxyd gebildet wurde unter Abspaltung von 1 Mol. Benzol, entsprechend der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_3P<^{J}_{CH_3} + Ag_2O + H_2O =$$
$$2\,AgJ + 2(C_6H_5)_3P<^{OH}_{CH_3} =$$
$$(C_6H_5)_2CH_3PO + C_6H_6.$$

Es bildet sich zwar anfangs die Base, sie zersetzt sich aber leicht, entsprechend obiger Gleichung. Es wurde dadurch die merkwürdige Thatsache festgestellt, dass bei diesen Alkyljodidadditionsprodukten des Triphenylphosphins der Alkylrest fester mit dem Phosphor verbunden ist, als der Phenylrest.

Durch gütige Anregung seitens meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. Michaelis, habe ich nun in der vorliegenden Abhandlung gezeigt und bewiesen, dass sich die tertiären Phosphine ebenso leicht, wie mit Halogenalkyl auch mit halogenierten Ketonen von der allgemeinen Formel $R.COCH_2Cl$ (R=Alphyl oder Aryl) vereinigen lassen zu Verbindungen, deren Analyse die Formel



ergab. ($R=CH_3$, C_6H_5, $C_6H_4CH_3$).

Diese Ketomonohalogenadditionsprodukte des Triphenylphosphins bilden gut krystallisierende Verbindungen, die sich durch einen bitteren Geschmack auszeichnen, der Luft ausgesetzt, sich leicht gelblich färben, ohne dass aber dabei ihr chemischer Charakter leidet. Frisch dargestellt, erinnert ihr Geruch lebhaft an die betreffenden, bei ihrer

[1] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 315.

Darstellung zur Verwendung gelangten Monohalogenketone, ohne aber dabei auf Augen und Nasenschleimhäute reizend zu wirken. Was ihre Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so sind das

Triphenylacetophenonphosphoniumbromid

$$P(C_6H_5)_3Br.CH_2COC_6H_5,$$

das Triphenylacetotolylphosphoniumbromid

$$(C_6H_5)_3PBr.CH_2COC_6H_4CH_3$$

und das Triphenylacetonylphosphoniumbromid

$$(C_6H_5)_3PBr.CH_2COCH_3$$

in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem Wasser dagegen leicht löslich.

Von den von mir weiter analysierten, hierher gehörigen Verbindungen lösen sich das

Triphenylacetonylphosphoniumchlorid

$$P(C_6H_5)_3Cl.CH_2COCH_3$$

schon leicht in kaltem Wasser, dagegen

Triphenylacetophenonphosphoniumchlorid

$$P(C_6H_5)_3CH_2ClCOC_6H_5$$

und das Triphenylacetotolylphosphoniumchlorid

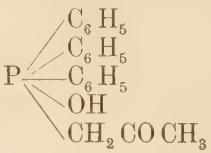
$$P(C_6H_5)_3CH_2ClCOC_6H_4CH_3$$

etwas schwerer wie ersteres.

Die von mir dargestellten, den Phosphoniumchloriden und -Bromiden entsprechenden Phosphoniumjodide sind sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser unlöslich; in Alkohol leicht löslich. Überhaupt sind diese Ketomonohalogenadditionsprodukte des Thriphenylphosphins in Alkohol alle löslich, teilweise auch in Benzol, dagegen in Äther unlöslich, so dass man Äther gut zur Reinigung dieser Präparate verwenden kann. Die Ausbeute ist bei all diesen Verbindungen eine ausgezeichnete und kommt der molekular berechneten ziemlich nahe. In Betreff der Schmelzpunkte will ich anführen, dass sie sehr hoch liegen, zum teil im Paraffinbade bestimmt werden mussten, und dass das Schmelzen der Körper unter Bräunung beziehungsweise gelblich eintretender Färbung vor sich geht. Ha-

logen kann in diesen Verbindungen leicht durch ein anderes Halogen ersetzt werden, so dass man zum Beispiel, vom Phosphoniumjodid ausgehend, leicht das Bromid und das Chlorid durch Anwendung der entsprechenden Halogensilberverbindungen erhalten kann. Mit Platinchlorid geben die Phosphoniumchloride gut krystallisierende Doppelsalze und mit concentrierter Pikrinsäure Pikrate.

Es hatte sich, wie oben angegeben, nach den Untersuchungen von A. Michaelis und H. v. Soden herausgestellt, dass sich die quaternären Phosphoniumverbindungen beim Behandeln mit frisch gefälltem Ag_2O oder Natronlauge in Diphenylalkyloxyd und Benzol spalten. Merkwürdigerweise verhielten sich die von mir dargestellten Monohalogenketoadditionsprodukte des Triphenylphosphins, die manche übereinstimmende Merkmale mit den von A. Michaelis und H. v. Soden untersuchten Halogenalkyladditionsprodukten des Triphenylphosphins aufweisen, in dieser Beziehung wesentlich anders. Denn setzte ich zum Beispiel zu einer Lösung von Triphenylacetonylphosphoniumchlorid in Wasser Natronlauge, so erhielt ich einen dichten weissen Niederschlag, der sich käsig zusammenballte. Aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich einen Körper, dessen Analyse die Formel



ergab.

Letztere Verbindung ist keine zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Substanz, sondern ein gut krystallisierender, in Äther leicht löslicher Körper, der durch jede nicht zu schwache Säure in das entsprechende Salz übergeführt wird. Die Verbindung hat sowohl chemisch, als auch physikalisch grosse Ähnlichkeit mit einem Betain und wird wohl am besten als solches aufzufassen sein. Die Betaine

bilden bekanntlich im freien Zustande durch Sauerstoff geschlossene Ringe

$$(CH)_3N<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>CO$$

Betain.

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>CO$$

Triphenylphosphorbetain.

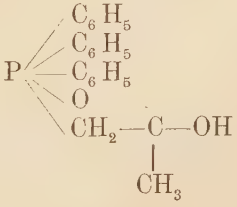
Denkt man sich in diesen Verbindungen das Carbonylsauerstoffatom durch OH ersetzt, so würde man erhalten:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Hiervon leiten sich nun die vorliegenden Verbindungen so ab, dass eine der Hydroxylgruppen durch ein Methyl, Phenyl, Tolyl u. s. w. ersetzt ist, also z. B.

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$$

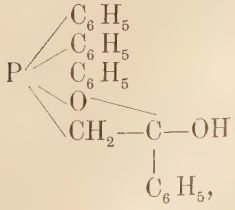
oder auf andere Schreibweise:



dann

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\OH,\end{matrix}$$

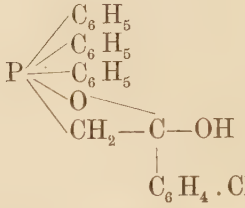
oder



und schliesslich

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4-CH_3\\OH,\end{matrix}$$

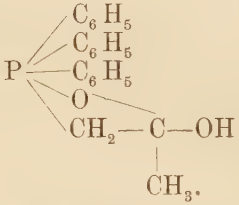
oder



Es ist also in dem isomeren, vielleicht intermediär entstehenden Phosphoniumhydroxyd das Wasserstoffatom der an Phosphor gebundenen OH-Gruppe zu dem Ketonsauerstoff hinzugetreten:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\,CO\,CH_3\\OH\end{matrix} = (C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH^2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$$

oder



Durch Ersatz der letzten Hydroxylgruppe in meinem Betain würde eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

entstehen.

Die Existenz eines solches Ringes ist aber nicht wahrscheinlich, da die zugehörigen Salze, etwa

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2-C(CH_3)_2.OH\\Cl\end{matrix}$$

solche eines methylierten Cholins sein würden, und die Choline wohl Hydroxyde, aber keine ringförmigen Anhydride bilden, wenigstens sind bis jetzt keine solche dar-

gestellt. Ein Phosphorcholin ist von A. Michaelis[1] und van Gimborn erhalten und bildet nach diesen ein wahres Phosphoniumhydroxyd.

Dagegen konnte ich in der Stickstoffreihe nicht zu derartigen Körpern gelangen. Die Verbindungen der von R. Stoermer[2] untersuchten Dialkylamidoacetone mit Jodalkylen, z. B.:

$$(C_3H_7)_2CH_3N{<}^{J}_{CH_2\,CO\,CH_3}$$

werden von Natronlauge oder wässerigem Natriumcarbonat nicht verändert, verhalten sich also wie wahre Ammoniumverbindungen. Ebenso scheinen durch Einwirkung von Natronlauge auf Bromacetophenon mit Pyridin[3] und Chinolin ähnliche Körper von betainartigem Charakter nicht zu entstehen. Zur allgemeinen Charakteristik dieser Ketobetaine diene Folgendes:

Sie sind Verbindungen von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und entstehen in durchaus gut zu nennender Ausbeute. Leicht, rasch und sofort analysenrein erhält man sie, indem man zu der in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung eines Ketomonohalogenadditionsproduktes des Triphenylphosphins wässerige Sodalösung hinzusetzt. Sofort bildet sich eine milchige Trübung, die bald einen feinen, weissen Niederschlag ausscheidet. Fügt man dann Äther hinzu und schüttelt die Flüssigkeit im Scheidetrichter so lange, bis der Niederschlag verschwunden ist, sich also im Äther aufgelöst hat, und lässt man dann die Sodalösung abfliessen und giesst den das Ketobetain enthaltenden Äther in eine Krystallisationsschale, so bilden sich beim Verdunsten desselben kleine farblose Kryställchen, die sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigen. Der Luft ausgesetzt, sind diese Ketobetaine lange nicht

[1] Bericht d. deutschen chem. Ges. 27, 272.

[2] R. Stoermer u. O. Dzimski. Ber. d. deutschen chem. Ges. 28, 2220.

[3] Ber. d. deutschen chem. Ges. 20, 3338, vergl. das. 27, Ref. 510.

so empfindlich, wie die Ketomonohalogenadditionsprodukte des Triphenylphosphins, denn erst nach längerer Zeit färben sie sich gelblich, ohne dass aber dabei ihr chemischer Charakter leidet. Gegen Lackmuspier verhalten sie sich fast ganz neutral. Was ihre Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so sind sie in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol, Äther dagegen leicht löslich. Sie verhalten sich also in Bezug auf ihre Lösungsmittel genau so, wie das von A. Michaelis und van Gimborn dargestellte Triphenylposphorbetain

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>CO.$$

Sie sind vollständig geruchlos, ihr Geschmack kaum bitter. Mit Halogenwasserstoffsäure geben sie die der Halogenwasserstoffsäure entsprechenden Halogenphosphoniumverbindungen, indem der durch Natronlauge oder wässeriges Natriumcarbonat mit einem Ketomonohalogenadditionsprodukte des Triphenylphosphins gebildete viergliederige Ring gesprengt und unter Addition 1 Mol. Säure und Austritt 1 Mol. Wasser, entsprechend den Gleichungen:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\,CO\,CH_3\\Cl\end{matrix}+NaOH=$$

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}+NaCl;$$

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}+HCl=$$

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\Cl\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!C\!\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\—OH\\\diagdown OH\end{matrix}=$$

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\,CO\,CH_3\\Cl\end{matrix}+H_2O.$$

Die Schmelzpunkte der von mir untersuchten Ketobetaine liegen ziemlich hoch. Hinsichtlich derselben möchte ich anführen, dass das

Triphenylmethylphosphorketobetain:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH_3,\end{matrix}$$

das von meinen Ketobetainen die kleinste molekulare Zusammensetzung hat, den höchsten Schmelzpunkt, nämlich 201 ° C., zeigt. Es folgt dann mit bedeutend grösserem Molekulargewicht das

Tetraphenylphosphorketobetain:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\C_6H_5,\end{matrix}$$

das aber einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt, 180 ° C., aufweist. Schliesslich das dritte von mir dargestellte Ketobetain,

Triphenyltolylphosphorketobetain:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\C_6H_4\\|\\CH_3,\end{matrix}$$

das von diesen drei die grösste molekulare Zusammensetzung hat, dabei aber den niedrigsten Schmelzpunkt, 178 ° aufweist.

Es ist ja nicht zur Genüge erwiesen — dazu ist das von mir gesammelte Material nicht reichhaltig genug, um in dieser Beziehung ein abschliessendes Urteil zu fällen, immerhin hat es den Anschein — dass in dieser Reihe neuer Betaine derjenigen Verbindung, die die verhältnismässig kleinste molekulare Zusammensetzung hat, der höchste Schmelzpunkt zukommt, und damit bei steigendem Molekulargewicht ein Sinken des Schmelzpunktes verknüpft wäre.

Experimenteller Teil.

I.

Über einige Triphenylphosphoniumverbindungen.

Da es A. Michaelis und H. v. Soden[1] gelungen war, das Triphenylphosphinoxyd glatt zu nitrieren, so erschien es mir nicht uninteressant zu sein, auch die Nitrierung des Triphenylmethylphosphoniumchlorids oder -Nitrats zu versuchen, da aus einer solchen Verbindung durch Abspaltung von Chlormethyl ein nitriertes Triphenylphosphin möglicherweise selbst erhalten werden konnte. Mehrere Versuche, die nach dieser Richtung hin von mir vorgenommen wurden, führten leider nicht zu analysierbaren Körpern. Sowohl bei Anwendung von konzentrierter Salpetersäure, als auch Salpetersäure und Schwefelsäure, erhielt ich in jedem Falle einen zitronengelben Körper von harziger Konsistenz, der nicht fest zu erhalten war. Infolgedessen war eine Stickstoffbestimmung nicht möglich. Im Anschluss an diesen Versuch habe ich einige weitere Triphenylphosphoniumverbindungen dargestellt.

Triphenylmethylphosphoniumbromid.

$$(C_6H_5)_3P{<}^{Br}_{CH_3}$$

Das Triphenylmethylphosphoniumbromid stellte ich aus dem Triphenylmethylphosphoniumjodid[2] mittels AgBr

[1] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 324.
[2] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 310.

dar. Der letztgenannten Verbindung, die ich in Lösung gebracht hatte, fügte ich die berechnete Menge Bromsilber zu, brachte beides auf das Wasserbad und liess längere Zeit kochen. Dann filtrierte ich von dem gebildeten Jodsilber ab und dampfte die klare Lösung ein. Es hinterblieb ein weisses, grobkörniges Pulver, das ich in heissem Alkohol auflöste. Beim Verdunsten dieses erhielt ich schöne, farblose Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 223 ° C. zeigten. Das Triphenylmethylphosphoniumbromid ist in Wasser und Alkohol löslich, dagegen in Äther und Benzol unlöslich.

Eine Brombestimmung der über Kalk getrockneten Substanz ergab:

Angewandte Substanz: 0,1732 g.

Gefunden: 0,0911 g Ag Br. Daraus berechnet: 0,00387 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 22,40 %.	22,33 %.

Triphenylmethylphosphoniumpikrat.

$$(C_6H_5)_3P{<}\begin{matrix}OC_6H_2(NO_2)_3\\CH_3\end{matrix}$$

Ich brachte zu dem in Wasser in Lösung befindlichen Triphenylmethylphosphoniumchlorid [1] eine gesättigte Pikrinsäurelösung. Sofort entstand ein zitronengelber Niederschlag, der sich in dichten Flocken absetzte. Auf die Saugpumpe gebracht, gut mit Wasser nachgewaschen und dann in nicht zu viel heissem Alkohol gelöst, erhielt ich prachtvolle gelbe Krystalle, die warzenförmig vereinigt waren. Das Triphenylmethylphosphoniumpikrat löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol; es zeigt einen Schmelzpunkt von 134 ° C.

Eine Stickstoffbestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab für 0,3868 g angewandte

[1] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 310.

Substanz bei 757 mm Barometerstand und 17 ° C. = 28,9 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0334491 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,31 %.	8,64 %.

Triphenylmethylphosphoniumdichromat.

$[P(C_6H_5)_3CH_3]_2Cr_2O_7$.

Triphenylmethylphosphoniumchlorid gab sowohl mit saurem chromsauren Kali, als auch mit Chromsäure einen gelbroten Niederschlag, während neutrales chromsaures Kali keinen hervorbrachte. Diesen Niederschlag filtrierte ich ab und löste ihn in Eisessig auf. Beim Verdunsten der Lösung im Exsikkator schied sich das Präparat aber nicht ganz fest aus, sondern hatte harzige Konsistenz angenommen; ich verrieb es daher mit Äther, wobei es nach einiger Zeit vollständig fest wurde. Dann löste ich es nochmals in wenig erwärmtem Eisessig auf. Beim Erkalten schieden sich allmählich feine gelbrot gefärbte Blättchen aus. Mit Alkohol gekocht, zersetzt sich das Triphenylmethylphosphoniumchromat unter Bildung von grünem Chromoxyd. In Äther und Benzol ist das Triphenylmethylphosphoniumdichromat unlöslich. Es schmilzt unter Zersetzung.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0,1443 g Substanz gab 0,3148 g CO_2 und 0,0562 g H_2O, daraus berechnet C = 0,08585 g; H = 0,00624 g.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,53 %.	59,49 %.
H = 4,69 %.	4,32 %.

II.

Über Triphenylphosphorketobetaine.

Tetraphenylphosphorketobetain.

Bromwasserstoffsaures Tetraphenylphosphorketobetain.

(Triphenylphenacylphosphoniumbromid.)

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\,CO\,C_6H_5\\Br.\end{matrix}$$

Bringt man molekulare Mengen Triphenylphosphin und Bromacetophenon, das letztere etwas im Überschuss, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade zusammen, so bemerkt man, nachdem man einige Zeit erwärmt hat, dass sich das Gemisch beider Körper verflüssigt, aufbläht, und schliesslich das Reaktionsprodukt in kleinen warzenförmigen Gebilden sich abzuscheiden beginnt. Nachdem die Reaktion beendigt, wäscht man die harte, harzige Masse wiederholt mit wasserfreiem Äther aus, so lange, bis derselbe nicht mehr gefärbt abläuft, der intensiv stechende Geruch, an Bromacetophenon erinnernd, sich wesentlich gemildert hat, und die Farbe des Präparates schneeweiss geworden ist. Dieses als vollständig farblos zurückgebliebene grobkörnige Pulver löste ich in sehr viel kochendem Wasser auf. Beim Erkalten schieden sich feine farblose Krystalle ab, die einen Schmelzpunkt von 273 °—274 ° C. zeigten. Das Triphenylphenacylphosphoniumbromid ist in Wasser und Alkohol löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich. Frisch dargestellt, erinnert sein Geruch lebhaft an das bei seiner Darstellung zur Verwendung gelangte Bromacetophenon, ohne aber dabei so stechend, die Augen und Nasenschleimhäute reizend, zu sein. Seinen Schmelzpunkt bestimmte ich im Paraffinbade. Es trat dabei leichte Gelbfärbung des Triphenylphenacyl-

phosphoniumbromids ein, ohne dass aber der chemische Charakter dieser Verbindung eine Änderung erfahren hätte.

Am besten eignet sich zum Umkrystallisieren dieser Verbindung heisser, wässeriger Alkohol.

Eine Brombestimmung der über gelöschtem Kalk (und Schwefelsäure) getrockneten Substanz gab folgende Daten:

Angewandte Substanz: 0,2380 g.

Gefunden $AgBr = 0{,}0960$ g.

Daraus berechnet $Br = 0{,}040851$ g.

Berechnet:	Gefunden:
$Br = 17{,}35$ %	17,16 %

Salzsaures Tetraphenylphosphorketobetain. Triphenylphenacylphosphoniumchlorid.

$$(C_6H_5)_3P{<}\begin{matrix}CH_2\,CO\,C_6H_5\\Cl.\end{matrix}$$

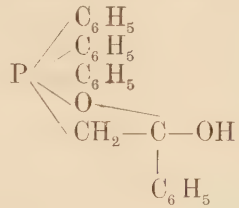
Das Triphenylphenacylphosphoniumchlorid stellte ich aus dem Triphenylphenacylphosphoniumbromid mittels Chlorsilbers dar.

$$(C_6H_5)_3P{<}\begin{matrix}CH_2\,CO\,C_6H_5\\Br\end{matrix} + AgCl =$$

$$(C_6H_5)_3P{<}\begin{matrix}CH_2\,CO\,C_6H_5\\Cl\end{matrix} + AgBr.$$

Die Lösung des Triphenylphenacylphosphoniumbromids wurde auf dem Wasserbade mit Chlorsilber erhitzt, wobei letzteres allmählich in Bromsilber überging. Nach ungefähr 45 Minuten war die Reaktion beendet. Man kann nun, nachdem das Halogensilber abfiltriert worden ist, entweder die Lösung bis zur genügenden Konzentration eindampfen, wobei sich dann beim Erkalten das Triphenylphenacylphosphoniumchlorid ausscheidet, oder man dampft das Filtrat vollständig ein und nimmt den Rückstand mit heissem Alkohol auf. Beim Erkalten scheidet sich dann das Präparat in feinen, farblosen Krystallen aus, die einen

Schmelzpunkt von 255 ° C. zeigen. Das Triphenylphenacylphosphoniumchlorid ist, wie gesagt, in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich. Der Luft ausgesetzt, färbt es sich leicht gelb, ohne sich aber dabei in chemischer Beziehung zu verändern. Sein Geruch erinnert an Bromacetophenon. Mit Natronlauge giebt diese Phosphoniumchloridverbindung das Ketobetain-Tetraphenylphosphorketobetain,



oder

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\OH,\end{matrix}$$

das ich an anderer Stelle ausführlich besprechen werde. — Eine Chlorbestimmung des Triphenylphenacylphosphoniumchlorids ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,2322 g.

Gefunden 0,0779 g Ag Cl. Daraus berechnet 0,01927 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,52 %	8,29 %

Jodwasserstoffsaures Tetraphenylphosphorketobetain.

Triphenylphenacylphosphoniumjodid.

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\,CO\,C_6H_5\\J\end{matrix}$$

Das Triphenylacetophenonphosphoniumjodid stellte ich aus dem Tetraphenylphosphorketobetain

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}$$

mittels wässeriger Jodwasserstoffsäure dar.

Man kann zur Darstellung all' dieser Monohalogenketoadditionsprodukte des Triphenylphosphins drei Wege benutzen: Entweder addiert man das Monohalogenketon auf die bekannte Weise an das Triphenylphosphin durch Erhitzen der beiden Komponenten in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, oder man ersetzt in diesen Verbindungen das Halogen durch ein anderes Halogen mittels des entsprechenden Halogensilbers, oder man betritt den dritten, von mir bei der Darstellung des Triphenylphenacylphosphoniumjodids eingeschlagenen Weg, indem man, ausgehend von dem entsprechenden Ketobetain, wässerige Halogenwasserstoffsäure auf dasselbe einwirken lässt.

Ich löste zu diesem Zwecke das Tetraphenylphosphorketobetain in stark mit Wasser verdünntem Alkohol unter Erwärmen auf und beobachtete, ob sich beim Erkalten wieder etwas ausschied; trat dieses ein, so setzte ich noch etwas Alkohol hinzu und wiederholte diese Prozedur so lange, bis die Lösung klar blieb. Es ist nämlich von Wichtigkeit, dass man mit stark wässeriger, alkoholischer Lösung arbeitet; denn hat man zu viel Alkohol zur Lösung des Ketobetains genommen, so tritt mit wässeriger Jodwasserstoffsäure keine Fällung ein, da das gebildete Phosphoniumjodid in Alkohol leicht löslich ist. Infolgedessen würde man gezwungen sein, die ganze Lösung einzudampfen, wobei Zeit und Reinheit des Präparates in Frage kämen. Hat man sich also, wie ich beschrieben, eine wässerige alkoholische Lösung des Tetraphenylphosphorketobetains dargestellt, und versetzt man diese dann mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man sofort einen hellgelben Niederschlag, den man einige Zeit stehen lässt. Nachdem er sich abgesetzt hat, bringt man ihn auf die Saugpumpe, saugt ab und wäscht gehörig mit Wasser aus. In Alkohol gelöst, scheidet sich das Triphenylphenacylphosphoniumjodid in feinen, glänzenden, gelben Nadeln aus. Es ist in Alkohol löslich, in Wasser, Äther und

Benzol unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 257 ° C. Es ist fast geruchlos, von Geschmack etwas bitter.

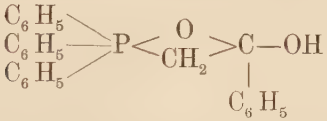
Die Jodbestimmung der über gelöschtem Kalk getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1269 g.

Gefunden Ag J = 0,0582 g. Daraus berechnet J = 0,03145 g.

Berechnet:	Gefunden:
J = 25 %.	24,78 %.

Tetraphenylphosphorketobetain.



Bekanntlich zersetzen sich die quaternären Phosphoniumhydroxyde beim Erhitzen in Phosphinoxyd und Kohlenwasserstoff, also z. B. das Tetraäthylphosphoniumhydroxyd $(C_2H_5)_4POH$ in Triäthylphosphinoxyd und Äthan.

$$(C_2H_5)_4POH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

In ähnlicher Weise verhält sich das Triphenylmethylphosphoniumhydroxyd

$$P(C_6H_5)_3CH_3OH.$$

Es kann hier aber entweder der Phenylrest oder die Methylgruppe mit einem Atom Wasserstoff als Kohlenwasserstoff austreten.

A. Michaelis und H. v. Soden[1] stellten nun die ebenso merkwürdige, wie interessante Thatsache fest, dass bei dem Versuche der Darstellung genannter Verbindung durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf Triphenylmethylphosphoniumchlorid $P(C_6H_5)_3CH_3Cl$, statt der Base ein Diphenylalkylphosphinoxyd gebildet wurde, unter Abspaltung 1 Mol. Benzol. Diese Umsetzung erfolgt

[1] Annalen d. Chemie u. Pharmacie B. 229, pg. 315.

schon in der Kälte, tritt jedoch leichter beim Erwärmen ein. Man kann dieselbe durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,(C_6H_5)_3P{<}\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}+Ag_2O+H_2O=$$

$$2\,AgJ+2\,(C_6H_5)_3P{<}\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}=(C_6H_5)_2CH_3PO+C_6H_6.$$

Es erschien mir nun interessant, festzustellen, ob bei diesen, in meiner Abhandlung besprochenen Ketomonohalogenadditionsprodukten des Triphenylphosphins ein ähnlicher Zerfall beim Behandeln mit Silberoxyd oder Natronlauge eintreten würde. Wie meine nachfolgenden Untersuchungen zeigen, verhalten sich genannte Verbindungen vollständig anders. Setzte ich zu einer Lösung des Triphenylphenacylphosphoniumbromids Natronlauge, so bildete sich sofort ein dichter, flockiger, weisser Niederschlag, der sich käsig zusammenballte. Nachdem er sich abgesetzt hatte, brachte ich ihn auf die Saugpumpe und wusch solange mit Wasser nach, bis die alkalische Reaktion des abfliessenden Wassers verschwunden war. Das nunmehr schneeweisse Pulver löste ich in heissem wässerigen Alkohol auf und filtrierte. Beim Erkalten schieden sich feine, farblose Krystalle aus, die einen Schmelzpunkt von 183 °—184 ° C. zeigten. Rascher und sofort rein erhielt ich diese Verbindung auf folgende Weise:

Zu der in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung des Triphenylphenacylphosphoniumbromids fügte ich wässerige Sodalösung hinzu; sofort bildete sich eine milchige Trübung, aus der sich bald ein feiner, weisser Niederschlag abzusetzen begann. Nun setzte ich Äther hinzu und schüttelte solange die Flüssigkeit im Scheidetrichter, bis der weisse Niederschlag verschwunden war. Dann liess ich die Sodalösung aus dem Scheidetrichter abfliessen und filtrierte den das Ketobetain enthaltenden Äther in eine Krystallisationsschale ab. Beim Verdunsten des Äthers

bildeten sich kleine, farblose Kryställchen, die sofort den richtigen Schmelzpunkt, nämlich 183 °—184 ° C. zeigten, und deren Analyse die Formel

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}OH\\CH_2\,CO\,C_6H_5\end{matrix}$$

ergab.

Es war also hier überhaupt keine Abspaltung erfolgt, sondern der durch Ersatz des Broms durch Hydroxyl erhaltene Körper völlig beständig.

Diese so erhaltene Verbindung verhält sich aber nicht wie ein Phosphoniumhydroxyd. Sie ist keine alkalisch reagierende, zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Substanz, sondern ein fester, gut krystallisierender, in Wasser kaum, in Äther leicht löslicher Körper. Die Verbindung hat sowohl chemisch, als auch physikalisch grosse Ähnlichkeit mit einem Betain und wird wohl am besten als solches aufzufassen sein. Bekanntlich bilden die Betaine durch Sauerstoff geschlossene Ringe

$$(CH_3)_3N<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>CO$$

Betain,

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>CO$$

Triphenylphosphorbetain.

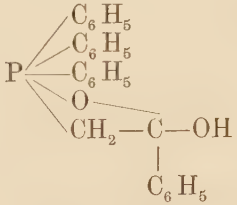
Denkt man sich in diesen Verbindungen das Carbonylsauerstoffatom durch OH ersetzt, so würde man erhalten:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Hiervon leiten sich nun die von mir gefundenen Ketobetaine so ab, dass eine der Hydroxylgruppen durch ein Methyl, Phenyl, Tolyl u. s. w. ersetzt ist, also z. B.:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}$$

oder in anderer Schreibweise:



Es ist also in dem isomeren, vielleicht intermediär entstehenden Phosphoniumhydroxyd das Wasserstoffatom der an Phosphor gebundenen OH-Gruppe zu dem Ketonsauerstoff hinzugetreten:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}OH\\CH_2\,CO\,C_6H_5\end{matrix} = (C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix}$$

Die Kohlenwasserstoffbestimmung des Tetraphenylphosphorketobetains gab folgende Resultate:

0,1570 g Substanz, verbrannt, gab: 0,4505 g CO_2 und 0,0801 g H_2O; daraus berechnet:

C = 0,122863 g
H = 0,0089 g.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,39 %.	78,25 %.
H = 5,78 %.	5,66 %.

Die Phosphorbestimmung gab folgende Daten:

Angewandte Substanz = 0,2534 g.
Gefunden = 0,0668 g $Mg_2P_2O_7$.
Daraus berechnet = 0,0186 g P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 7,78 %.	7,34 %.

Triphenylphenacylphosphoniumnitrat.

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}NO_3\\CH_2\,CO\,C_6H_5\end{matrix}$$

Versetzt man die Lösung des Triphenylphenacylphosphoniumbromids

$$P(C_6H_5)_3Br.CH_2CO\,C_6H_5$$

mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag. Diesen lässt man einige Zeit absitzen und bringt ihn dann auf die Saugpumpe, wo er mit Wasser ausgewaschen wird. Dann löst man ihn in heissem Wasser, dem etwas Alkohol beigegeben ist, auf. Beim Erkalten scheiden sich feine, farblose Blättchen aus, die einen Schmelzpunkt von 184 °—185 ° C. aufweisen. In kochendem Wasser, Alkohol, sowie in siedendem Benzol ist das Triphenylphenacylphosphoniumnitrat löslich, dagegen in Äther unlöslich.

Die Stickstoffbestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab für

0,1561 g angewandte Substanz bei 754 mm Barometerstand, 117 ° C. = 4,6 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0052946 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,16 %.	3,39 %.

Salzsaures Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain.

$$(C_6H_5)_3P{<}^{Cl}_{CH_2\,CO\,C_6H_4\,.\,CH_3}$$

In einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben brachte ich die berechneten Mengen von Triphenylphosphin und Monochlor-p-tolylmethylketon

$$CH_2\,Cl\,CO\,C_6H_4\,CH_3$$

zusammen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat nach ungefähr 25—30 Minuten Reaktion ein, indem das Gemisch beider Körper flüssig wurde, sich aufblähte und allmählich die Bildung des Additionsproduktes in kleinen rundlichen Körperchen vor sich ging. Die ganze Reaktion verlief ebenso glatt, wie die bei der Darstellung des Triphenylphenacylphosphoniumbromids. Ich wusch dann,

nachdem das Reaktionsprodukt erstarrt war, den weissgelben, scharf riechenden Rückstand wiederholt mit Äther aus und löste das nunmehr vollständig weisse Pulver in Wasser, dem Alkohol beigegeben war, auf. Beim Verdunsten des Alkohols schieden sich schöne, farblose Krystalle aus, die, im Paraffinbade erhitzt, einen Schmelzpunkt von 231 ° C. zeigten. Das salzsaure Triphenyl-p-totylphosphorketobetain ist in Wasser leichter löslich, als das Triphenylphenacylphosphoniumchlorid. In Alkohol und siedendem Benzol löst es sich auch, in letzterem aber nur schwer. In Äther und Ligronin ist es unlöslich. An der Luft verändert es seine Farbe leicht, indem es sich gelblich färbt. Sein Geruch ist aromatisch, sein Geschmack bitter. Beim Schmelzen der Substanz bräunt sich dieselbe.

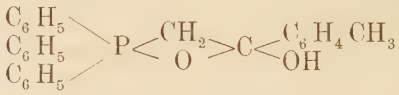
Die Chlorbestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Verbindung gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,2668 g.

Gefunden 0,0879 g Ag Cl. Daraus berechnet: 0,02175 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,24 %	8,15 %

Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain.



Um nachzuweisen, ob auch aus dem Phosphoniumchlorid mittels Natronlauge bezw. wässeriger Sodalösung ein Ketobetain erhalten werden könne, brachte ich zu der in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung des Triphenyl-p-tolylphosphoniumchlorids wässerige Sodalösung. Sogleich bildete sich ein weisser Niederschlag. Nun brachte ich Äther hinzu und schüttelte die Flüssigkeit so lange im Scheidetrichter, bis der Niederschlag sich aufgelöst hatte. Dann goss ich die Sodalösung ab und filtrierte den das Ketobetain enthaltenden Äther

in eine Krystallisationsschale. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich farblose, feine Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 181 ° C zeigen. In Alkohol, Äther, Benzol ist das Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Beim Stehen an der Luft färbt es sich gelblich. Es ist fast geruch- und geschmacklos. Gegen Lackmuspapier verhält es sich fast ganz neutral.

Die Kohlenwasserstoff- und Phosphorbestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1668 g Substanz verbrannt, gab 0,4807 g CO_2 und 0,0901 g H_2O.

Daraus berechnet:

C = 0,1311 g
H = 0,010011 g.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,64 %.	78,59 %.
H = 6,06 %.	6,001 %.

Phosphorbestimmung:

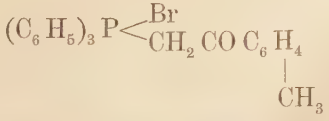
Angewandte Substanz: 0,3112 g.

Gefunden = 0,0804 g $Mg_2P_2O_7$.

Daraus berechnet = 0,02245 g P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 7,52 %.	7,21 %.

Bromwasserstoffsaures Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain.



Man kann das bromwasserstoffsaure Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain entweder aus dem jodwasserstoffsauren

Salz mittels überschüssigen, frisch gefällten Bromsilbers darstellen, indem man dasselbe solange mit Bromsilber kocht, bis Umsetzung erfolgt ist, was ungefähr 30—40 Minuten dauert, dann vom Halogensilber abfiltriert und die Lösung vorsichtig eindampft. Der Rückstand muss wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert werden. Oder man kann das bromwasserstoffsaure Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain aus dem Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain mittels Bromwasserstoffsäure gewinnen. Man setzt zu dem in wässerigem Alkohol in Lösung befindlichen Ketobetain Bromwasserstoffsäure, dampft die Lösung vorsichtig ein und nimmt den Rückstand mit heissem Alkohol auf, filtriert dann, löst die Krystalle, die sich beim Erkalten des Alkohols gebildet haben, nochmals in Alkohol auf und wiederholt das Umkrystallisieren des erhaltenen Körpers so lange, bis derselbe den richtigen Schmelzpunkt, nämlich 261° C. zeigt. Die Verbindung ist in Alkohol, siedendem Benzol und kochendem Wasser löslich, in Äther unlöslich. Der Luft ausgesetzt, färben sich die farblosen Krystalle des bromwasserstoffsauren Triphenyl-p-tolylphosphorketobetains leicht gelb.

Der Schmelzpunkt wurde im Paraffinbade bestimmt. Beim Schmelzen bräunt sich die Verbindung. Der Geruch des bromwasserstoffsauren Triphenyl-p-totylphosphorketobetains ist aromatisch, sein Geschmack bitter.

Die Brombestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1443 g.

Gefunden = 0,0568 g Ag Br.

Daraus berechnet = 0,02417 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 16,85 %.	16,74 %.

Jodwasserstoffsaures Triphenyl-p-tolyl-phosphorketobetain.

$$(C_6H_5)_3P<^{J}_{CH_2\,CO\,C_6H_4\,.\,CH_3}$$

Das jodwasserstoffsaure Triphenyl-p-totylphosphorketobetain wurde aus dem entsprechenden Betain mittels Jodwasserstoffsäure dargestellt. Ich löste das Ketobetain in Alkohol auf und setzte dann zu dieser Lösung Wasser und zwar so lange, bis leichte Trübung, hervorgerufen durch das sich ausscheidende Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain, erfolgte. Dann setzte ich noch eine Spur Alkohol hinzu, bis die Lösung wieder klar geworden war. Ich hatte mir auf diese Weise eine wässerige alkoholische Lösung des Triphenyl-p-tolylphosphorketobetains dargestellt, was notwendig ist, um schnell und rein das jodwasserstoffsaure Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain als Präparat zu erhalten. Zu dieser Lösung des Betains setzte ich nun Jodwasserstoffsäure hinzu. Zuerst entstand nur Gelbfärbung, dann etwas Niederschlag, der sich beim Umschütteln des Becherglases wieder auflöste. Bei nochmaligem Zusatz von Jodwasserstoffsäure bildete sich dann ein dichter, flockiger, gelber Niederschlag. Nachdem dieser sich abgesetzt hatte, brachte ich ihn auf die Saugpumpe und wusch ihn mit Wasser aus. In warmem Alkohol gelöst, und filtriert, schieden sich beim Erkalten prachtvolle, feine, glänzende Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von 265 ° C. zeigten. Das jodwasserstoffsaure Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain ist in Alkohol löslich, in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich. Es ist geruchlos, sein Geschmack bitter.

Die Jodbestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1244 g.

Gefunden = 0,0554 g AgJ. Daraus berechnet = 0,02993 g J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 24,32 %	24,05 %

Salpetersaures Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain.

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}NO_3\\CH_2\,CO\,C_6H_4\,.\,CH_3\end{matrix}$$

Setzt man zur Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes verdünnte Salpetersäure, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag, der auf die Saugpumpe gebracht und mit Wasser ausgewaschen wird. In sehr viel kochendem Wasser, dem man etwas Alkohol zusetzt, ist das salpetersaure Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain löslich. Beim Erkalten scheidet es sich in farblosen Krystallen ab, die einen Schmelzpunkt von 183 °—184 ° C. zeigen. In Alkohol, heissem Wasser, ist es löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich.

Die Stickstoffbestimmung ergab für 0,1552 g Substanz bei 756 mm Barometerstand, 17 ° C. = 4,2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend

0,0048468 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,06 %.	3,12 %.

Triphenylacetotolylphosphoniumpikrat.

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}O\,(NO_2)_3\,H_2\,C_6\\CH_2\,CO\,C_6H_4\,.\,CH_3\end{matrix}$$

Wie ich in der Einleitung hervorhob, geben die von mir gefundenen und untersuchten Phosphoniumchloride gut krystallisierende Doppelsalze und Pikrate. Setzt man zur Lösung des salzsauren Triphenyl-p-tolylphosphorketobetains eine übersättigte Pikrinsäurelösung, so bildet sich ein dichter, flockiger, zitronengelber Niederschlag, den man abfiltriert. In Alkohol gelöst, scheidet sich das Pikrat beim Verdunsten desselben in gelben Krystallen aus, die warzenförmig vereinigt sind. In Alkohol, Benzol, Äther, Ligroin, Essigsäure ist es löslich, in Wasser unlöslich.

Der Schmelzpunkt des Triphenylacetotolylphosphoniumpikrats liegt bei 175 ° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab für 0,1213 g Substanz bei 764 mm Barometerstand, 22 ° C. = 7,4 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend

0,0083286 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,74 %.	6,86 %.

Platindoppelsalz des salzsauren Triphenyl-p-tolylphosphorketobetains.

$$[P(C_6H_5)_3CH_2CO\,C_6H_4CH_3 . Cl]_2\,PtCl_4.$$

Ich löste das salzsaure Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain in Wasser auf und fügte dieser Lösung Platinchlorid zu. Sogleich bildete sich ein fleischfarbener Niederschlag, den ich auf die Saugpumpe brachte und mit Wasser auswusch. In Alkohol, dem ich einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hatte, gelöst und filtriert, schieden sich beim Verdunsten dieses gelbrote, spitze Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 211 ° C. liegt. Der Körper selbst bläht sich und bräunt sich beim Schmelzen.

Die Platinbestimmung gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1512 g.

Gefunden = 0,0244 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 16,22 %.	16,13 %.

Salzsaures Triphenylmethylphosphorketobetain. Triphenylacetonylphosphoniumchlorid.

$$(C_6H_5)_3P{<}\begin{matrix}Cl\\CH_2\,CO\,CH_3\end{matrix}$$

Während sich Triphenylphosphin mit Bromacetophenon verhältnismässig rasch auf dem Wasserbade vereinigte, musste ich es längere Zeit mit Chloraceton erhitzen,

bevor Reaktion eintrat. Ich brachte die berechneten Mengen von Triphenylphosphin und Chloraceton, das letztere etwas im Überschuss, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade zusammen und erhitzte. Zuerst löste sich das Triphenylphosphin in dem gechlorten Keton auf, aber weiter konnte man von einer Reaktion fürs erste nichts wahrnehmen. Nach ungefähr 20—25 Minuten zeigten sich die ersten Anfänge einer eintretenden Vereinigung. Nach ungefähr 45 Minuten ist die Reaktion beendet. Ich wusch das Reaktionsprodukt, das zum Unterschiede von Triphenylphenacylphosphoniumbromid und salzsaurem Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain eine ziemlich weiche Konsistenz besass, wiederholt mit wasserfreiem Äther aus, bis ein weisses Pulver zurückblieb und der Geruch nach Chloraceton nicht mehr so stark wahrnehmbar war, löste es dann in Alkohol auf. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle ab, die einen Schmelzpunkt von 237 ° C. zeigten. Das Triphenylacetonylphosphoniumchlorid ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als Triphenylphenacylphosphoniumchlorid und salzsaures Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain, daher man es auch nicht wie diese gut aus Wasser krystallisieren kann. In Alkohol löst es sich leicht beim Erwärmen, auch in siedendem Benzol, dagegen ist es in Äther und Ligroin unlöslich. An der Luft färbt es sich leicht gelb. Es ist fast geruchlos, sein Geschmack etwas bitter.

Die Clorbestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1183 g.

Gefunden = 0,0479 g Ag Cl. Daraus berechnet = 0,01184 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,014 %	10,008 %

Triphenylacetonylphosphoniumbromid.

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Br\\CH_2\,CO\,CH_3\end{matrix}$$

Diese Verbindung wird am besten durch Auflösen des freien Betains in Bromwasserstoffsäure erhalten.

Ich fügte zur Lösung des Triphenylmethylphosphorketobetains Bromwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion, filtrierte und verdampfte zur Trockne. Es hinterblieb eine krystallinische Masse, die ich wiederholt aus Alkohol und Wasser umkrystallisierte.

Analysenrein zeigt das Triphenylmetacylphosphoniumbromid einen Schmelzpunkt von 226 ° C. Es ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als das Triphenylphenacylphosphoniumbromid und als das bromwasserstoffsaure Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain. In Alkohol löst es sich leicht, in Äther ist es unlöslich.

Eine Brombestimmung ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1553 g.

Gefunden = 0,0728 g Ag Br.

Daraus berechnet = 0,030978 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 20,05 %.	19,94 %.

Triphenylmethylphosphorketobetain.

Dieses Ketobetain bildet sich leicht nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2\,CO\,CH_3\end{matrix}+NaOH=$$

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}O\\CH_2-C-OH\\|\\CH_3\end{matrix}+NaCl$$

wenn man eine Lösung von Triphenylacetonylphosphoniumchlorid mit Natronlauge versetzt, als weisser Niederschlag. Diesen bringt man auf die Saugpumpe, wäscht mit Wasser so lange nach, bis das Abfliessende keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Dann löst man das Pulver in heissem Alkohol, dem etwas kochendes Wasser beigegeben wird,

auf. Beim Erkalten scheiden sich prachtvoll krystallisierende, feine, glänzende Nädelchen aus, die zu Büscheln vereinigt sind. Ebenso wie das Triphenyl-p-tolylphosphorketobetain und Tetraphenylphosphorketobetain zeigt auch dieses Ketobetain gegen Lackmuspapier fast ganz neutrale Reaktion. Es bildet ein ausgezeichnet krystallisierendes Präparat, verändert seine Farbe beim Stehen an der Luft kaum, ist geruch- und geschmacklos. In Alkohol, Äther und Benzol ist es löslich, in Wasser so gut wie unlöslich. Analysenrein zeigt es einen Schmelzpunkt von 201 ° C.

Die Kohlenwasserstoff- und Phosphorbestimmung ergab folgende Resultate:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1601 g Substanz verbrannt, gab 0,4395 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.

Daraus berechnet: 0,11986 g C und 0,00991 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75 %.	74,86 %.
H = 6,25 %.	6,18 %.

Phosphorbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,2971 g.

Gefunden = 0,0965 g $Mg_2P_2O_7$.

Daraus berechnet 0,02695 g P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,22 %.	9,07 %.

Platindoppelsalz des salzsauren Triphenylmethylphosphorketobetains.

$[P(C_6H_5)_3CH_2COCH_3 . Cl]_2PtCl_4$

Setzt man zur Lösung des Triphenylacetonylphosphoniumchlorids Platinchlorid, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag. Diesen bringt man auf ein Filter und wäscht mit Wasser aus. In Alkohol, dem man einige Tropfen Salzsäure beigegeben hat, löst sich dieser Niederschlag beim Erwärmen leicht auf. Beim Erkalten scheiden

sich schöne, fleischfarbene Krystalle ab. Der Schmelzpunkt dieses Platindoppelsalzes liegt bei 198 ° C. Die Substanz bräunt sich beim Schmelzen.

Eine Platinbestimmung ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1700 g.

Gefunden = 0,0316 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 18,79 %	18,59 %

Triphenylmetacylphosphoniumpikrat.

$$(C_6H_5)_3 \geqslant P < \begin{matrix} OC_6H_2(NO_2)_3 \\ CH_2\,CO\,CH_3 \end{matrix}$$

Triphenylacetonylphosphoniumpikrat bildet sich leicht, wenn man der Lösung des Triphenylmetacylphosphoniumchlorids übersättigte Pikrinsäure zufügt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, den man abfiltriert und in heissem Alkohol auflöst. Beim Erkalten scheiden sich dann zitronengelbe Kryställchen ab, die einen Schmelzpunkt von 166 ° C. haben.

Die Stickstoffbestimmung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz gab folgende Daten:

0,1611 g angewandte Substanz gaben bei einem Barometerstand von 758 mm 22 ° C. = 11 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0129846 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,67 %	8,05 %

Da sich die Monohalogenketone leicht mit Triphenylphosphin vereinigt hatten, schien es mir nicht uninteressant, auch Versuche mit einem gechlorten Acetal anzustellen. Dieselben verliefen jedoch resultatlos, weder beim Erhitzen am Rückflusskühler, noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade oder bei 145 °—153 ° C. konnte ich eine Vereinigung von Triphenylphosphin mit Monochloracetal bemerken.

Immer wurde unverändertes Triphenylphosphin zurückerhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auszusprechen.